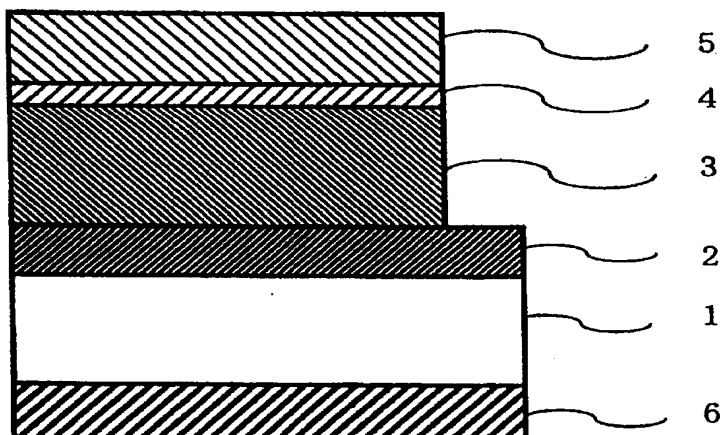




<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>H01L 31/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/50962</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年11月12日(12.11.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/01994 <b>(22) 国際出願日</b> 1998年4月30日(30.04.98) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/116918 1997年5月7日(07.05.97) JP 特願平10/72347 1998年3月20日(20.03.98) JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 中沢秀伸(NAKAZAWA, Hidenobu)[JP/JP] 〒416-0937 静岡県富士市川成島100 旭化成第5富士寮507号 Sizuoka, (JP) 渡辺隆行(WATANABE, Takayuki)[JP/JP] 〒416-0939 静岡県富士市川成島100 旭化成西アパート413 Sizuoka, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 弁理士 森 哲也, 外(MORI, Tetsuya et al.) 〒101-0045 東京都千代田区神田鍛冶町三丁目7番地 村木ビル8階 日栄国際特許事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーロパ特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54)Title: SOLAR BATTERY AND PROCESS FOR MANUFACTURING THE SAME</b>  <b>(54)発明の名称 太陽電池およびその製造方法</b>  <b>(57) Abstract</b> A solar battery having a semiconductor layer of a chalcopyrite structure as a light absorption layer and a flexible film as a substrate and being prevented from causing breakdown and peel-off of the semiconductor layer of the chalcopyrite structure due to warping of the flexible film during heat treatment. To realize this, a poly(p-phenyleneterephthalamide) film having a coefficient of thermal expansion of $5.0 \times 10^{-6}$ /°C is used as a substrate (1). After a Ti-base reinforcing layer (6) is provided on the whole back surface of this substrate (1), a first electrode layer (2) is provided on the front surface of this substrate (1), and a p-type semiconductor layer (3) of a chalcopyrite structure is formed as a light absorption layer on the surface of the layer (2).		



(57)要約

カルコパイライト構造半導体層を光吸収層として有し、基板として可撓性フィルムを用いた太陽電池において、熱処理時に可撓性フィルムに反りが生じてカルコパイライト構造半導体層に破壊や剥離が生じることを防止する。そのために、基板(1)として、熱膨張係数 $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ のポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)フィルムを用いる。この基板(1)の裏面全体にTiからなる補強層(6)を設けてから、この基板(1)の表面に第1電極層(2)を設け、この第1電極層(2)の表面にカルコパイライト構造p型半導体層(3)を光吸収層として形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

## 太陽電池およびその製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、可撓性フィルム上に光吸収層としてカルコパイライト構造半導体層を有する太陽電池に関するものであり、さらに詳しくは、特別な耐熱性高分子フィルムを基板として用いた太陽電池に関するものである。

## 背景技術

- 10 非晶質シリコンを光吸収層として有する太陽電池（非晶質シリコン太陽電池）は、低コスト化が可能な太陽電池として期待されており、既に一部実用化の段階に入っている。日本国特開平1-309385号公報には、基板として可撓性フィルムを用いた非晶質シリコン太陽電池が開示されている。この太陽電池は、従来のガラス基板を用いる太陽電池と  
15 比較して、フィルムの形態により任意の曲率を持たせることが可能であり、且つ軽量であるため持ち運びが容易で、応用範囲を広げることが可能であるという特徴を有する。

- しかしながら、非晶質シリコンには太陽光に暴露することにより性能が劣化する問題があり、低コスト化が実現可能な単層非晶質シリコン太陽電池をフィルム上に形成した場合、その変換効率は高々6%程度である。  
20

これに対して、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  などのカルコパイライト構造半導体層を光吸収層として有する太陽電池は、変換効率の高い太陽電池として注目されており、この太陽電池に対する研究開発が盛んに行わ

れている。この太陽電池の層構成としては、図1に示すように、基板1の上に、モリブデン等の薄膜からなる第1電極層2、カルコパイライト構造p型半導体層3、CdS等からなるn型半導体層4、ITO（酸化インジウム・スズ）等の薄膜からなる第2電極層5が形成されたものが挙げられる。

そして、Solar Energy Materials and Solar Cells 29 (1993) 163-173には、光吸収層としてCuInSe<sub>2</sub>層を有し、基板としてモリブデンやチタンなどの貴金属単体シートを用いた太陽電池が開示されている。この太陽電池は、ガラス基板を用いたものと比較して軽量となり、且つ形状自由度が少し高くなる利点を有するが、貴金属単体シートの価格が高いため実用化することは難しい。

Solar Energy Materials and Solar Cells 43 (1996) 93-98には、光吸収層としてCuInSe<sub>2</sub>層を有し、基板としてポリイミドフィルムを用いた太陽電池が開示されている。ここで、CuInSe<sub>2</sub>層の形成の際には、結晶性の良い膜を得るために高温（400～600℃）のセレン化水素雰囲気中で熱処理を行う必要がある。非晶質シリコン太陽電池ではこのような熱処理は行わない。そして、この熱処理の際に、ポリイミドフィルムに反りが生じたり、セレン化水素による劣化が生じたりする。その結果、CuInSe<sub>2</sub>層に破壊が生じたり、CuInSe<sub>2</sub>層がモリブデン電極層から剥離したり、モリブデン電極層がフィルム表面から剥離したりすることにより、太陽電池の変換効率が低下する。

日本国特開平5-259494号公報には、光吸収層としてカルコパイライト構造半導体層を有し、基板としてポリイミドフィルム、ポリ四ふっ化エチレンフィルム、または四ふっ化エチレンと六ふっ化プロピレ

ンとの共重合フィルムを用いた太陽電池が開示されている。さらに、このような高分子フィルムからなる基板を零度以下の温度に保持した状態で、カルコパイライト構造半導体層に対してレーザアニールを行うことにより、熱によるフィルムの損傷を減らす方法が開示されている。しかしながら、この方法は、フィルムを零度以下の温度に保持するための冷媒として液体窒素を大量に用いる必要があるため、製造コストが高くなることから実用的とはいえない。

本発明は、カルコパイライト構造半導体層を光吸収層として有し、基板として可撓性フィルムを用いた太陽電池において、熱処理時や使用時に可撓性フィルムに反りが生じてカルコパイライト構造半導体層に破壊や剥離が生じることを防止することにより、高い変換効率を保持しながら、軽量で高い形状自由度を有し、製造コストも低く抑えることのできる太陽電池を提供することを課題とする。

#### 15 発明の開示

本発明は、30℃から300℃までの線膨張係数の平均値（以下、単に「線膨張係数」と称する。）が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である可撓性フィルムからなる基板の表面側に、光吸収層としてカルコパイライト構造半導体層を有することを特徴とする太陽電池を提供する。

カルコパイライト構造半導体層の線膨張係数は $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であるが、本発明の太陽電池は、基板をなす可撓性フィルムの線膨張係数がカルコパイライト構造半導体と同程度であるために、カルコパイライト構造半導体層形成工程の熱処理時、各層の積層終了後にフィルム状の太陽電池を所定形状に形成するための加工時、および太陽電池としての使用時に、カルコパイライト構造半導体層に破壊や

剥離が生じ難い。

本発明の太陽電池において、基板をなす可撓性フィルム（以下、単に「フィルム」または「基板」とも称する。）は、引っ張り強度が $20 \text{ kg/mm}^2$ 以上 $80 \text{ kg/mm}^2$ 以下であり、フィルム面に平行な任意の方向での弾性率が $1000 \text{ kg/mm}^2$ 以上 $2500 \text{ kg/mm}^2$ 以下であり、フィルム面に平行な任意の方向での破壊伸度が5%以上であることが好ましい。

基板の引っ張り強度が $20 \text{ kg/mm}^2$ 以上 $80 \text{ kg/mm}^2$ 以下であり、フィルム面に平行な任意の方向の弾性率が $1000 \text{ kg/mm}^2$ 以上 $2500 \text{ kg/mm}^2$ 以下であると、フィルム状に作製された太陽電池を所定形状に加工する際や太陽電池として使用する際の取り扱い時に、基板の変形や破損およびカルコパイライト構造半導体層の破壊等を防ぐことができる。この弾性率が $2500 \text{ kg/mm}^2$ を越えると、耐引き裂き性が劣化するため加工時に問題が生じる。また、この弾性率は $1200 \text{ kg/mm}^2$ 以上 $2500 \text{ kg/mm}^2$ 以下であることがより好ましく、さらに、少なくとも一方向の弾性率が $1300 \text{ kg/mm}^2$ 以上であることが特に好ましい。

フィルム面に平行な任意の方向での破壊伸度が5%以上であると、作業性が良くなる。この破壊伸度が5%未満であるフィルムは、脆いため取り扱いが難しい。特に好ましい破壊伸度は10%以上である。

本発明の太陽電池において、基板をなす可撓性フィルムの密度は $1.39 \sim 1.54 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。このような比較的密度の高いフィルムは、温度や湿度の変化などに対する寸法安定性に優れているため、太陽電池としての特性が高い。また、太陽電池としての良好な特性が長時間維持され、その変動も小さい。可撓性フィルムの密度は、例えばいわゆる密度勾配配管法により、四塩化炭素とトルエンの混

合溶剤を 25℃に保持した溶剤を用いて測定することができる。この方法により、本発明の実施形態で用いた芳香族ポリアミドフィルムの密度を測定したところ、 $1.40 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$ であった。

5 本発明の太陽電池において、基板をなす可撓性フィルムの厚さは特に制限されないが、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下であればよく、 $12 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明の太陽電池において、基板をなす可撓性フィルムは微粒子を含有していてもよい。可撓性フィルムに含有される微粒子としては有機化合物または無機化合物からなるものがあるが、一般的には、 $\text{SiO}_2$ 、  
10  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、および $\text{CaCO}_3$ 等の無機化合物が用いられる。これらの無機系微粒子のうち、有機溶剤や無機酸等の溶剤に溶解せず、これらの溶剤中で凝集する傾向の少ない $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機酸化物系微粒子を用いることがより好ましい。このような微粒子はフィルム中に一種類のみが含有され  
15 ていてもよく、2種類以上含有されていてもよい。

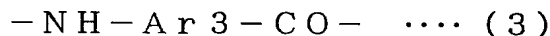
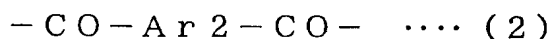
微粒子の形状としては、凝集する傾向が少ない点から、比表面積が小さい球状のものが好ましい。また、粒子の短径に対する長径の比（長径／短径）が3以下であるものが好ましく、1.5以下であるものが特に好ましい。微粒子の大きさは、フィルムに含有させる比率に応じて設定  
20 されるため特に限定されないが、通常使用される微粒子の平均一次粒子径は $0.005 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。このような微粒子の形状や大きさについても、一種類のみを使用してもよく、2種類以上のものを混合して使用してもよい。

本発明の太陽電池において、基板をなす可撓性フィルムは、可撓性を  
25 有する高分子フィルムであって線膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以上 $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であれば、いずれのものであってもよく、例えば、ポリ

イミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリふっ化ビニル、芳香族ポリアミド等からなるフィルムが挙げられる。これらのうち芳香族ポリアミドフィルムは、  
5 引っぱり強度、弾性率、破壊伸度等の機械的強度に優れており、熱寸法安定性にも優れているため、取り扱いが容易であることから、太陽電池の基板として好ましい。

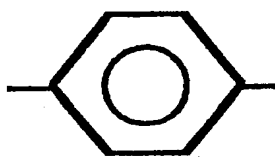
芳香族ポリアミドフィルムのうち、パラ配向型芳香族ポリアミドからなるものは、引っぱり強度、弾性率、破壊伸度等の機械的強度、および熱寸法安定性に特に優れているため、本発明の太陽電池の基板としてより好ましい。  
10

パラ配向型芳香族ポリアミドの分子構造は、下記の(1)～(3)に示す構成単位を組み合わせて構成される。(3)の場合は単独でも構成される。なお、(1)～(3)の構成単位を組み合わせて分子構造を構成する場合は、Ar 1～Ar 3を同一にしてもよいし異なるものにしてもよい。  
15

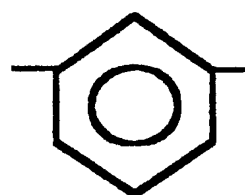


ここで、Ar 1、Ar 2、Ar 3は、少なくとも1個の芳香環を含む  
20 パラ配向型の2価の基であって、その代表例としては、下記のいずれかの一般式で示すものが挙げられる。ここで、パラ配向型とは、芳香環における主鎖の結合方向がパラ位に位置しているか、または2つ以上の芳香環からなる残基において両端の主鎖の結合方向が同軸または平行であることを意味する。





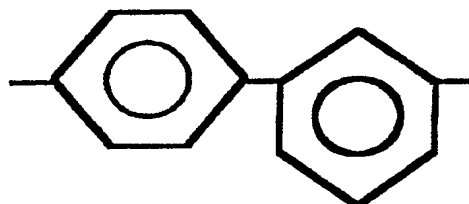
,



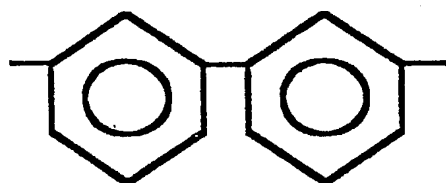
,



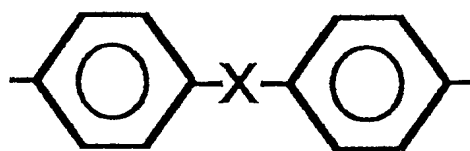
,



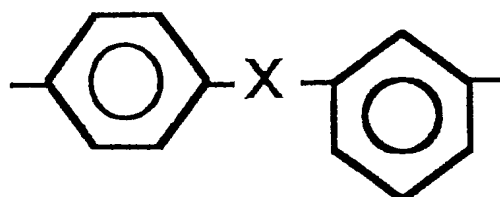
,



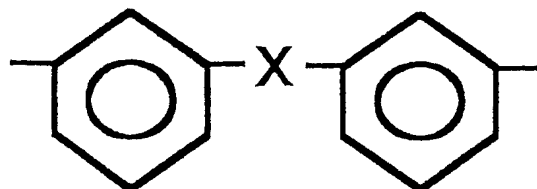
,



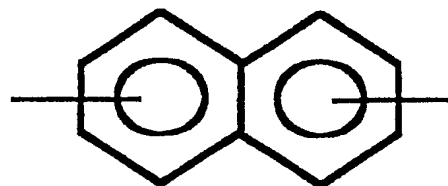
,



,



,



なお、これらの一般式における芳香環上の水素の一部は、ハロゲン基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基などで置換されていてもよい。また、Xは、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ などである。

5       特に、総ての芳香環の80モル%以上がパラ位にて結合されているパラ配向型芳香族ポリアミドからなるフィルムは、本発明の太陽電池の基板として好ましい。また、芳香環上の水素の一部がハロゲン元素（特に塩素）で置換されたものは、フィルムの吸湿率や吸湿寸法の安定性の改善、および成形性の改善に有効である。

10       本発明の基板材料として好適なパラ配向型芳香族ポリアミドは、成形性を改善する目的で、上記（1）～（3）以外の構成単位が30モル%以下の割合で共重合されていたり、他のポリマーが少量ブレンドされていたりしてもよい。

15       本発明の太陽電池の基板をなす可撓性フィルムの材質として特に好ましいものは、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）およびクロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、またはクロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）を70モル%以上含有する共重合体やブレンドポリマーである。

20       なお、本発明の太陽電池の基板をなす芳香族ポリアミドフィルムは、線膨張係数が本発明の範囲から外れたり、芳香族ポリアミドフィルムが有する良好な特性を低下させたりしない範囲内で、増量剤、除光沢剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、酸化防止剤、顔料、溶解助剤等の添加剤が含まれていてもよい。

25       また、本発明の太陽電池の基板をなす可撓性フィルムは、98%硫酸150mlにポリマー0.1gを溶解して35℃で測定した対数粘度が2.5以上8.5以下となる重合度のポリマーによって形成されたもの

であることが好ましく、前記対数粘度が3.0以上7.5以下となる重合度のポリマーによって形成されたものであるとより好ましい。重合度が低いポリマーによって形成されたフィルムは機械的性質が悪く、重合度が高すぎるポリマーを用いることは実用的でない。

- 5      本発明は、また、可撓性フィルムからなる基板の表面側に、光吸収層としてカルコパイライト構造半導体層を有する太陽電池において、前記基板の裏面に、30℃から300℃までの線膨張係数の平均値（以下、単に「線膨張係数」と称する。）が $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の薄膜を補強層として設けたことを特徴とする太陽電池を提供する。
- 10

- カルコパイライト構造半導体層の線膨張係数は $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であるが、本発明の太陽電池によれば、基板をなす可撓性フィルムの裏面に、線膨張係数がカルコパイライト構造半導体と同程度である補強層が設けてあるため、各層の積層終了後にフィルム状の
- 15      太陽電池を所定形状に形成するための加工時或使用時にカルコパイライト構造半導体層に破壊や剥離が生じ難い。

- 本発明の太陽電池の製造方法としては、可撓性フィルムからなる基板の表面側にカルコパイライト構造半導体層を形成する工程を、当該基板の裏面に前記補強層を形成する工程より後に行うことが好ましい。この
- 20      方法によれば、基板の裏面に補強層が形成された状態でカルコパイライト構造半導体層の形成工程が行われるため、カルコパイライト構造半導体層形成工程の熱処理時に、基板をなす可撓性フィルムに反りが生じ難い。これにより、太陽電池の製造時に、カルコパイライト構造半導体層の剥離や部分的破壊が生じないようにすることができる。

- 25      前記補強層は、Ta、Ti、Mo、Ni、Co、またはこれらの元素の少なくともいずれかを含む混合組成の薄膜であることが好ましい。こ

これらの薄膜は、 $30^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ までの線膨張係数の平均値が $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるとともに、セレン化水素雰囲気または硫化水素雰囲気での耐食性が高い。したがって、このような薄膜を補強層とすることにより基板をなす可撓性フィルムの変質が抑制される効果も期待できる。なお、混合組成の薄膜としては、各元素の合金や酸化物および窒化物（例えば $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiN}_x$ ）からなる薄膜が挙げられる。

前記各元素からなる金属膜の線膨張係数を表1に示す。

補強層の膜厚は、カルコパイライト構造半導体層の膜厚の0.5倍以上5倍以下であることが好ましく、より好ましくは1.5倍から3倍である。また、補強層をなす薄膜の線膨張係数は、 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。

本発明の太陽電池は、基板の表面に形成された電極層とカルコパイライト構造半導体層との間に、Te、Sn、Ti、Ta、Cr、またはこれらの元素の少なくともいずれかを含む混合組成の薄膜を結合層として有することが好ましい。

この薄膜は、カルコパイライト構造半導体層と線膨張係数が同程度であるか、カルコパイライト構造半導体層に対する濡れ性が大きいため、このような薄膜の存在により、高温での熱処理時における電極層とカルコパイライト構造半導体層との結合力が高くなる。この結合層をなす薄膜の厚さは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

補強層を設けた構成の太陽電池であっても、基板をなす可撓性フィルムの線膨張係数は $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。基板をなす可撓性フィルムの線膨張係数が大きすぎたり、線膨張係数が負であったりすると、補強層を設けても熱処理時にフィルム

の反りが抑制される効果が十分には得られない。

本発明の太陽電池の特に好ましい構成は、基板として線膨張係数が  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以上  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下の芳香族ポリアミドフィルムを用い、カルコパイライト半導体層として線膨張係数が  $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 1$   
5  $0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  であるものを用い、且つ補強層として線膨張係数が  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以上  $16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下である薄膜を設けた構成である。このような構成であると、熱処理時に基板をなすフィルムの反りが抑制されて、カルコパイライト構造半導体層の剥離や破壊が防止される効果が特に大きい。

10 ここで、カルコパイライト構造半導体とは、Cu, Ag等の元素周期表Ib族およびGa, In等の元素周期表IIIb族金属並びにS, Se, Te等のカルコゲン元素からなるカルコパイライト（黄銅鉱）型構造をとる化合物の総称であって、多くの種類がある。それらのうち、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>あるいはそれらの固溶体  
15 等が、適当なバンドギャップを持っており、太陽電池の材料として好ましい。

本発明の太陽電池において、光吸収層をなすカルコパイライト構造半導体層は、p型不純物とn型不純物とを含有しているp型半導体層であることが好ましい。カルコパイライト構造半導体のうち特にイオン結合  
20 性の強いCuInS<sub>2</sub>等では、p型不純物を大量にドーピングしても、高いドーピング量に見合った高いキャリア濃度のp型半導体を得られ難いという問題がある。この問題は、p型不純物だけでなくn型不純物を共にドーピングしてp型半導体を得ることにより解決される。このようにしてキャリア濃度の高いカルコパイライト構造p型半導体を得る技術  
25 については、本出願人により既に国際出願されている。

カルコパイライト構造半導体のp型不純物としてはIIa族元素およ

び／またはV b族元素が、n型不純物としてはI V b族元素および／またはV I I b族元素が挙げられる。

また、本発明の太陽電池の光吸収層をなすカルコパイライト構造半導体層は、L i，K，N aなどのI a族元素を含有していてもよい。これらの元素の含有により、カルコパイライト構造半導体層の結晶性が高くなる、太陽電池の変換効率が向上する等の効果が得られる。

カルコパイライト構造半導体層の形成法としては、公知の方法、例えばスパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、電子線ビーム蒸着法、分子線ビームエピタキシー法、化学気相成長法、スプレー分解法、電解法、無電解メッキ法、溶液成長法、塗布法などのいずれの方法も採用できる。また、必要に応じ、硫黄やセレンを含んだガス中での熱処理を行ってもよい。

本発明の太陽電池の構造としては、図1に示すように、基板1として可撓性フィルムを用い、その表面の少なくとも一部に第1電極層2を設け、この第1電極層2の表面の一部または全面にカルコパイライト構造p型半導体層3を設け、さらにその上にn型半導体層4を設け、このn型半導体層4の表面の少なくとも一部に第2電極層5を設けた構造が挙げられる。また、図2に示すように、図1の各層に加えて、可撓性フィルムからなる基板1の裏面全体に補強層6を有する構造もある。

この太陽電池は、カルコパイライト構造p型半導体層3とn型半導体層4とのp n接合により光電変換機能を有するものである。p n接合には、p型半導体とn型半導体が同じ結晶構造の材料を用いたホモ接合構造と、p型半導体とn型半導体が異なった結晶構造の材料を用いたヘテロ接合構造とがある。n型半導体としては、カルコパイライト構造半導体、硫化カドニウム、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、水酸化インジウムなどの化合物半導体を用いることが

できる。

p n接合の形成法としては、公知の方法、例えばスパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、電子線ビーム蒸着法、分子線ビームエピタキシー法、化学気相成長法、スプレー分解法、電解法、無電解メッキ法、溶液成長法、塗布法などのいずれの方法も採用できる。必要に応じ、p n接合形成後に、適当なガス雰囲気中で熱処理を行ってもよい。

第1電極層2の材料としては、導電性材料であればいずれのものも用いることができるが、モリブデンなどの耐食性と耐熱性に優れた材料を用いることが望ましい。第2電極層5の材料としては、入力光や出力光を透過させるために、ITO（酸化インジウム・スズ）や酸化亜鉛などの透明電極材料を用いることが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、従来の太陽電池、および実施例2，4，6で形成した本発明の太陽電池の積層構造を示す概略断面図である。

図2は、実施例1，3，5，8，9で形成した本発明の太陽電池の積層構造を示す概略断面図である。

図3は、実施例7，10で形成した本発明の太陽電池の積層構造を示す概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施形態について、具体的な実施例を用いて説明する。

以下の実施例において、基板をなすフィルムの厚さは、直径2mmの測定面を持つダイヤルゲージを用いて測定した。引っ張り強度および破断伸度は、（株）島津製作所製の定速伸長型強伸度測定機DDS-50

0を用い、測定長100mm、引っ張り速度50mm/分の条件で測定した。弾性率は、前記測定機による引っ張り強度測定で得られた応力-歪み曲線から、伸度が0.05~0.25%の範囲で計算した。

5 また、基板をなすフィルムの線膨張係数は、以下のようにして測定した。まず、幅5.0mm長さ25.0mmに切断したフィルムのサンプルを、真空理工(株)の熱力学特性測定機TM7000型に取付け、荷重0.3g以下の条件で室温から300℃まで昇温することによって、サンプルの残留歪みを除去する。その後、このサンプルの300℃における幅方向および長さ方向の寸法A1、B1を測定する。

10 その後、窒素気流下でサンプルを300℃から30℃まで冷却する。その後、このサンプルの30℃における幅方向および長さ方向の寸法A2、B2を測定する。

次に、幅方向における寸法変化率 $((A1 - A2) / A2)$ を温度変化量270で割り算して、幅方向における線膨張係数の30℃から300℃までの平均値を算出する。同様にして長さ方向における線膨張係数の30℃から300℃までの平均値を算出し、両者の平均値を線膨張係数として算出する。

#### [実施例1]

20 基板として、厚さ50μm、弾性率1200kg/mm<sup>2</sup>、強度35kg/mm<sup>2</sup>、破断伸度40%、線膨張係数 $5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ のポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)フィルムを用意した。このフィルムには、微粒子として、平均一次粒子径0.05μmのシリカ粒子(長径/短径)が約1.2の球状)が、PPTAに対して0.05重量%の割合で含まれている。

25 まず、このフィルム的一方の面(裏面)に、チタンターゲットを用いたスパッタリング法により、厚さ3.5μmのチタン薄膜を形成した。



次に、このチタン薄膜が形成されたフィルムの他方の面（表面）に、モリブデンターゲットを用いたスパッタリング法により、厚さ  $1\mu\text{m}$  のモリブデン薄膜を形成した。

5 次いで、このフィルムを別のスパッタリング装置の基板ホルダに取り付け、真空度  $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  以上となるまで真空チャンバ内を排気した。その後、この真空チャンバ内にアルゴンガスを導入しながら、フィルムのモリブデン薄膜側に、In（インジウム）ターゲットを用いたスパッタリング法により、 $0.45\mu\text{m}$  の厚さで In 薄膜を積層した。次に、ターゲットを Cu（銅）に変えて、この In 薄膜の上に  $0.2\mu\text{m}$   
10 の厚さで Cu 薄膜を積層した。なお、In 薄膜および Cu 薄膜のスパッタリング中にフィルムの加熱は行わなかった。

次に、このフィルムを高温反応器内に取り付け、この反応器内をセレン化水素とアルゴンの混合雰囲気（セレン化水素 5%）に保持し、 $400^\circ\text{C}$  で所定時間熱処理をすることにより、このフィルムのモリブデン薄膜  
15 上に p 型の  $\text{CuInSe}_2$  層を形成した。形成された  $\text{CuInSe}_2$  層の膜厚を段差計により測定したところ  $2\mu\text{m}$  であった。

この  $\text{CuInSe}_2$  層上に、溶液成長法により約  $0.08\mu\text{m}$  の膜厚で CdS 層を形成した。この CdS 層の上に、スパッタリング法により  $1\mu\text{m}$  の膜厚で ITO（酸化インジウム・スズ）を形成した。

20 このようにして、図 2 に示すような、PPTA フィルムからなる基板 1 の裏面全体にチタン薄膜からなる補強層 6 を有し、基板 1 の表面にモリブデン薄膜からなる第 1 電極層 2、 $\text{CuInSe}_2$  層からなるカルコパイライト構造 p 型半導体層 3、CdS 層からなる n 型半導体層 4、ITO 薄膜からなる第 2 電極層 5 をこの順に有する積層構造の太陽電池を  
25 作製した。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ（AM1.5、10

0 mW/cm<sup>2</sup> ) で測定したところ 12 % であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、CuInSe<sub>2</sub> 層のモリブデン電極層 (第 1 電極層) からの剥離は僅かに見られたが、モリブデン電極層の PPTA フィルム基板からの剥離は見られなかった。

5     [実施例 2]

実施例 1 と同一の PPTA フィルムからなる基板 1 を用い、補強層 6 を形成しなかったこと以外は実施例 1 と同じ方法で、図 1 に示す積層構造の太陽電池を形成した。

10     この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ (AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> ) で測定したところ 10 % であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、CuInSe<sub>2</sub> 層のモリブデン電極層からの剥離は見られたが、モリブデン電極層の PPTA フィルム基板からの剥離は見られなかった。CuInSe<sub>2</sub> 層のモリブデン電極層からの剥離の程度は実施例 1 よりも大きかった。

15     [比較例 1]

基板 1 として、厚さが 50 μm であり、弾性率 400 kg/mm<sup>2</sup>、強度 23 kg/mm<sup>2</sup>、破断伸度 61.5 %、線膨張係数が 21 × 10<sup>-6</sup>/°C であるポリイミドフィルムを用いた以外は、実施例 2 と同じ方法で図 1 に示す積層構造の太陽電池を形成した。

20     この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ (AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> ) で測定したところ 6 % であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、CuInSe<sub>2</sub> 層のモリブデン電極層からの剥離も、モリブデン電極層のポリイミドフィルム基板からの剥離も見られた。

25     [実施例 3]

実施例 1 と同一の PPTA フィルムからなる基板 1 を用い、チタン薄

膜からなる補強層の厚さを  $2.5\ \mu\text{m}$  とし、カルコパイライト構造半導体層 3 として  $\text{CuInS}_2$  層を以下のようにして形成したこと以外は実施例 1 と同じ方法で、図 2 に示す積層構造の太陽電池を形成した。

5  $\text{CuInS}_2$  層の形成工程として、先ず、モリブデン薄膜を形成した後のフィルムを真空反応容器内に取付け、この反応容器内を真空度  $1 \times 10^{-5}\ \text{Torr}$  以上となるまで排気した。その後、このフィルムのモリブデン薄膜上に、抵抗加熱蒸着法により  $\text{Na}_2\text{S}$  層を厚さ  $50\ \text{nm}$  で形成した。

10 次に、この反応容器中に  $\text{H}_2\text{S} + \text{Ar}$  ( $\text{H}_2\text{S}\ 8\%$ ) の混合ガスを導入し、 $\text{Cu}$  と  $\text{In}$  をターゲットとして用いて反応性スパッタリングを行うことにより、このフィルムの  $\text{Na}_2\text{S}$  層の上に  $\text{CuInS}_2$  層を形成した。なお、このスパッタリング中に基板加熱は行わなかった。

15 次に、このフィルムを別の反応容器に入れ、温度  $400^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{S} + \text{Ar}$  ( $\text{H}_2\text{S}\ 5\%$ ) の混合ガスの雰囲気中で熱処理した。この熱処理により、 $\text{Na}_2\text{S}$  層の  $\text{Na}$  が  $\text{CuInS}_2$  層内に拡散する。その結果、モリブデン薄膜上に結晶性の高い p 型の  $\text{CuInS}_2$  層が形成される。形成された  $\text{CuInS}_2$  層の膜厚を段差計により測定したところ、 $1.3\ \mu\text{m}$  であった。

20 この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ ( $\text{AM}\ 1.5$ 、 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ ) で測定したところ  $7\%$  であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、 $\text{CuInS}_2$  層のモリブデン電極層からの剥離は僅かに見られたが、モリブデン電極層の PPTA 基板からの剥離は見られなかった。

#### [実施例 4]

25 実施例 1 と同一の PPTA フィルムからなる基板 1 を用い、補強層を形成しなかったこと以外は実施例 3 と同じ方法で、図 1 に示す積層構造

の太陽電池を形成した。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ (AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>) で測定したところ4%であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、CuInS<sub>2</sub>層のモリブデン電極層からの剥離は見られたが、モリブデン電極層のPPTA  
5 基板からの剥離は見られなかった。CuInS<sub>2</sub>層のモリブデン電極層からの剥離の程度は実施例3よりも大きかった。

[実施例5]

実施例1と同一のPPTAフィルムからなる基板1を用い、チタン薄膜からなる補強層の厚さを2.5 μmとし、カルコパイライト構造半導体層3としてSn (n型不純物) およびP (p型不純物) を含有するp型のCuInS<sub>2</sub>層を以下のようにして形成したこと以外は実施例1と同じ方法で、図2に示す積層構造の太陽電池を形成した。  
10

SnおよびPを含有するCuInS<sub>2</sub>層の形成工程として、先ず、モリブデン薄膜を形成した後のフィルムを真空反応容器内に取付け、この  
15 反応容器内を真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr以上となるまで排気した。その後、この反応容器中にアルゴンガスを導入し、Snをターゲットとして用いたスパッタリング法により、モリブデン薄膜の上にSn層を約10 nmの膜厚で形成する。

次に、この反応容器中にH<sub>2</sub>S+Ar (H<sub>2</sub>S 8%) の混合ガスを導入し、ターゲットとしてInPペレットをInに乗せたものとCuを用いて、反応性スパッタリングを行った。これにより、このフィルムのモリブデン薄膜の上に、SnおよびPを含有するCuInS<sub>2</sub>層を形成した。なお、このスパッタリング中に基板加熱は行わなかった。  
20

次に、このフィルムを別の反応容器に入れ、温度400℃、H<sub>2</sub>S+Ar (H<sub>2</sub>S 5%) の混合ガスの雰囲気中で熱処理した。  
25

形成された  $\text{CuInS}_2$  層中の  $\text{Sn}$  および  $\text{P}$  の濃度を、2 次イオン質量分析装置（日立製作所製  $\text{IMA}-3$ ）で測定したところ、 $\text{P}$  がおよそ  $1 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3})$  であり、 $\text{Sn}$  がおよそ  $5 \times 10^{18} (\text{cm}^{-3})$  であった。また、形成された  $\text{CuInS}_2$  層の膜厚を段差計により測定したところ  $1.3 \mu\text{m}$  であった。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ（ $\text{AM}1.5$ 、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）で測定したところ  $10\%$  であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、 $\text{CuInS}_2$  層のモリブデン電極層からの剥離は僅かに見られたが、モリブデン電極層の  $\text{PPTA}$  基板からの剥離は見られなかった。

〔実施例 6〕

実施例 1 と同一の  $\text{PPTA}$  フィルムからなる基板 1 を用い、補強層を形成しなかったこと以外は実施例 5 と同じ方法で、図 1 に示す積層構造の太陽電池を形成した。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ（ $\text{AM}1.5$ 、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）で測定したところ  $7\%$  であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、 $\text{CuInS}_2$  層のモリブデン電極層からの剥離は見られたが、モリブデン電極層の  $\text{PPTA}$  基板からの剥離は見られなかった。 $\text{CuInS}_2$  層のモリブデン電極層からの剥離の程度は実施例 5 よりも大きかった。

〔実施例 7〕

実施例 1 と同一の  $\text{PPTA}$  フィルムからなる基板 1 を用い、この基板 1 の裏面に厚さ  $2.5 \mu\text{m}$  のチタン薄膜からなる補強層を、表面に厚さ  $1 \mu\text{m}$  のモリブデン薄膜をそれぞれ実施例 1 と同様にして形成した後、クロムターゲットを用いたスパッタリング法により、モリブデン薄膜の上に厚さ約  $0.04 \mu\text{m}$  のクロム薄膜を形成した。次に、このクロム薄

膜の上に、実施例 5 と同じ方法により  $\text{Sn}$  および  $\text{P}$  を含有する  $\text{CuInS}_2$  層を形成した後、実施例 1 と同じ方法により  $\text{CdS}$  層と  $\text{ITO}$  薄膜を形成した。

5      このようにして、図 3 に示すような、PPTA フィルムからなる基板 1 の裏面全体にチタン薄膜からなる補強層 6 を有し、基板 1 の表面にモリブデン薄膜からなる第 1 電極層 2、クロム薄膜からなる結合層 7、p 型不純物と n 型不純物とを含有する p 型  $\text{CuInS}_2$  からなるカルコバ  
10      イライト構造半導体層 3、 $\text{CdS}$  層からなる n 型半導体層 4、 $\text{ITO}$  薄膜からなる第 2 電極層 5 をこの順に有する積層構造の太陽電池を作製した。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ ( $\text{AM}1.5$ 、 $100 \text{ mW/cm}^2$ ) で測定したところ 11% であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、クロム薄膜の存在により  $\text{CuInS}_2$  層とモリブデン電極層との間に剥離は生じず、モリ  
15      ブデン電極層の PPTA 基板からの剥離も見られなかった。

#### [実施例 8]

実施例 1 と同一の PPTA フィルムからなる基板 1 を用い、この基板 1 の裏面に、モリブデンターゲットを用いたスパッタリング法により厚さ  $3.0 \mu\text{m}$  のモリブデン薄膜を補強層 6 として形成した。これ以外の  
20      点については実施例 1 と同じ方法で、図 2 に示す積層構造の太陽電池を形成した。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ ( $\text{AM}1.5$ 、 $100 \text{ mW/cm}^2$ ) で測定したところ 12% であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、 $\text{CuInSe}_2$  層  
25      のモリブデン電極層からの剥離は僅かに見られたが、モリブデン電極層の PPTA フィルム基板からの剥離は見られなかった。

## [実施例 9]

実施例 1 と同一の P P T A フィルムからなる基板 1 を用い、この基板 1 の裏面に、モリブデンターゲットを用いたスパッタリング法により厚さ  $2.0 \mu\text{m}$  のモリブデン薄膜を補強層 6 として形成した。これ以外の点については実施例 5 と同じ方法で、図 2 に示す積層構造の太陽電池を形成した。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ (AM 1.5、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) で測定したところ 10% であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、CuInS<sub>2</sub> 層のモリブデン電極層からの剥離は僅かに見られたが、モリブデン電極層の P P T A フィルム基板からの剥離は見られなかった。

## [実施例 10]

実施例 1 と同一の P P T A フィルムからなる基板 1 を用い、この基板 1 の裏面に、モリブデンターゲットを用いたスパッタリング法により厚さ  $2.0 \mu\text{m}$  のモリブデン薄膜を補強層 6 として形成した。これ以外の点については実施例 7 と同じ方法で、図 3 に示す積層構造の太陽電池を形成した。

この太陽電池の変換効率をソーラーシミュレータ (AM 1.5、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) で測定したところ 11% であった。また、この太陽電池の積層状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、クロム薄膜の存在により CuInS<sub>2</sub> 層とモリブデン電極層との間に剥離は生じず、モリブデン電極層の P P T A 基板からの剥離も見られなかった。

これらの結果を表 2 にまとめて示す。

表 2 の結果から、基板の材質のみが異なる実施例 2 と比較例 1 とを比較すると、実施例 2 では線膨張係数 ( $30^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  までの平均値) が  $5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  である P P T A (ポリパラフェニレンテレフタ

ルアミド) フィルムを基板として用いているため、線膨張係数が  $21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  であるポリイミドフィルムを基板として用いた比較例 1 よりも、カルコパイライト構造半導体層のモリブデン電極層からの剥離が抑制されて、太陽電池の変換効率が向上することが分かる。

- 5        また、同一の P P T A フィルム基板に同一のカルコパイライト構造半導体層が設けてあるが、補強層 6 が設けてあるか否かの点だけが異なる実施例 1 と実施例 2、実施例 3 と実施例 4、実施例 5 と実施例 6 を比較すると、補強層 6 の存在により、カルコパイライト構造半導体層のモリブデン電極層からの剥離が抑制されて、太陽電池の変換効率が向上することが分かる。また、実施例 5 と実施例 7 との比較からは、結合層 7 の存在により、 $\text{CuInS}_2$  層のモリブデン電極層からの剥離が生じないようになって、太陽電池の変換効率がより高くなることが分かる。

- 15        また、実施例 1 と実施例 8 との比較、実施例 5 と実施例 9 との比較、実施例 7 と実施例 10 との比較から、補強層 6 の材質はチタンであってもモリブデンであっても同等の効果が得られることが分かる。

      また、実施例 3 と実施例 5 との比較、および実施例 4 と実施例 6 との比較から、 $\text{Sn}$  と  $\text{P}$  とを含む  $\text{CuInS}_2$  を光吸収層とすると、 $\text{Sn}$  と  $\text{P}$  とを含まない  $\text{CuInS}_2$  を光吸収層とした場合よりも変換効率が大きくなることが分かる。

- 20        なお、この実施形態においては、可撓性フィルムからなる基板の裏面に補強層を設けた太陽電池の実施例として、パラ配向型芳香族ポリアミドであるポリパラフェニレンテレフタルアミドを基板として用いた例のみが挙げているが、本発明はこれに限定されず、ポリイミドフィルム等を基板としてその裏面に補強層を設けた太陽電池も本発明に含まれる。

- 25        以下にその一例について述べる。

      厚さ  $50 \mu\text{m}$ 、弾性率  $400 \text{ kg/mm}^2$ 、強度  $23 \text{ kg/mm}^2$ 、



破断伸度 61.5%、線膨張係数が  $21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  であるポリイミドフィルムを基板として用い、実施例 1 と同じ方法で形成された図 2 に示す積層構造の太陽電池を、走査型電子顕微鏡により観察したところ、モリブデン電極層のポリイミドフィルム基板からの剥離も、 $\text{CuInSe}_2$  層のモリブデン電極層からの剥離も観察された。これは、ポリイミドフィルムの線膨張係数が  $\text{CuInSe}_2$  よりかなり大きいため、補強層 6 を設けたことによる効果が十分に得られないことが原因であると推測される。しかしながら、この太陽電池は、補強層 6 のない図 1 の積層構造であって、同じポリイミドフィルムを基板とした太陽電池（比較例 1）よりも、剥離の程度が少ないことが確認された。

【表1】

	線膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
Mo	5.3
Ta	6.8
Co	6.5
Ti	9.9
Ni	15.3

【表2】

	基板の材質	半導体層	補強層	結合層	変換効率
実施例1	ポリ パラフェニレン テレフタルアミド	$\text{CuInSe}_2$	チタン薄膜	なし	12%
実施例8			シリコン 薄膜	なし	12%
実施例2			なし	なし	10%
比較例1	ポリイミド		なし	なし	6%
実施例3	ポリ パラフェニレン テレフタルアミド	$\text{CuInS}_2$	チタン薄膜	なし	7%
実施例4			なし	なし	4%
実施例5		$\text{Sn+P+CuInS}_2$	チタン薄膜	なし	10%
実施例9			シリコン 薄膜	なし	10%
実施例6			なし	なし	7%
実施例7			チタン薄膜	クロム薄膜	11%
実施例10			シリコン 薄膜	クロム薄膜	11%

### 産業上の利用可能性

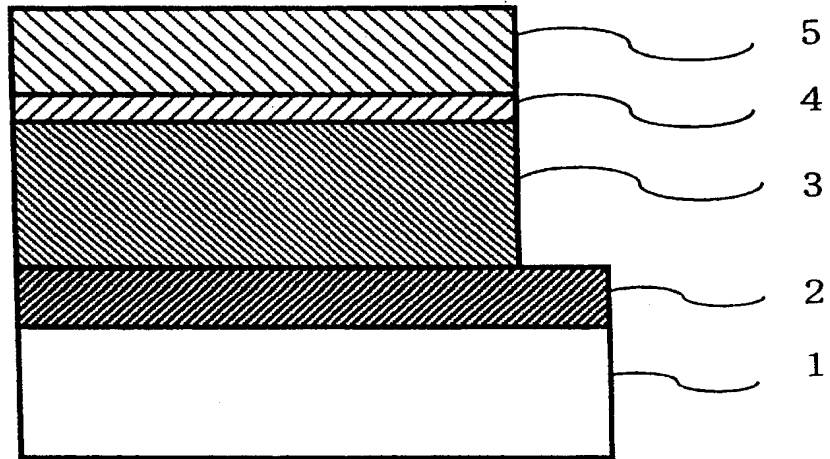
- 以上説明したように、本発明の太陽電池は、所定の線膨張係数を有する可撓性フィルムを基板としているため、フィルム状に形成された太陽電池を所定形状に加工する時や太陽電池としての使用時に、カルコパイ
- 5 ライト構造半導体層の剥離や破壊が生じ難い。その結果、変換効率が高く、軽量で形状自由度が高い太陽電池が得られる。また、可撓性フィルム基板の裏面に補強層を設けることにより、カルコパイライト構造半導体層の剥離や破壊がさらに生じ難くなるため、変換効率がより高く、軽量で形状自由度の高い太陽電池が得られる。
- 10 また、本発明の方法によれば、カルコパイライト構造半導体層形成工程の熱処理時に、基板をなす可撓性フィルムに反りが生じ難いため、太陽電池の製造時にカルコパイライト構造半導体層の剥離や部分的破壊が生じないようにすることができる。これにより、変換効率が高く、軽量で形状自由度の高い太陽電池が得られる。また、製造時の歩留まりが高
- 15 くなるため、製造コストを低く抑えることができる。

## 請 求 の 範 囲

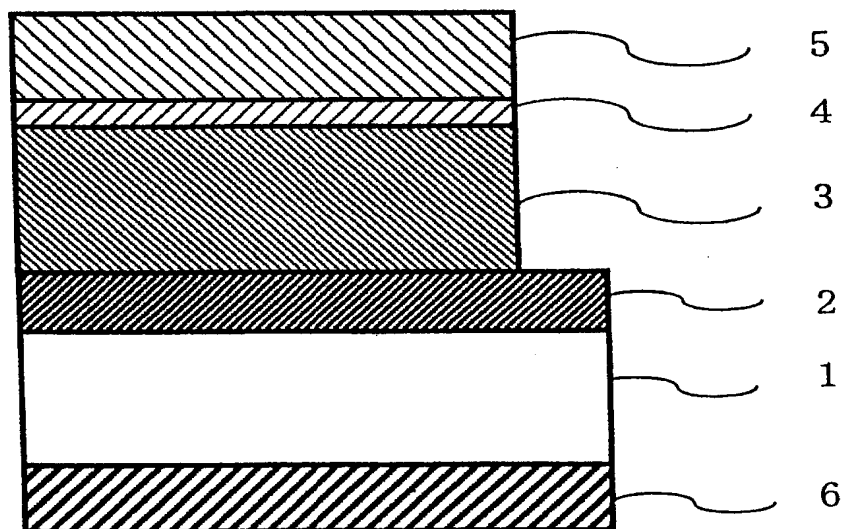
1. 30℃から300℃までの線膨張係数の平均値が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である可撓性フィルムからなる基板の表面側に、光吸収層としてカルコパイライト構造半導体層を有することを特徴とする太陽電池。  
5
2. 基板をなす可撓性フィルムの引っ張り強度は $20 \text{ kg/mm}^2$ 以上 $80 \text{ kg/mm}^2$ 以下であり、フィルム面に平行な任意の方向での弾性率は $1000 \text{ kg/mm}^2$ 以上 $2500 \text{ kg/mm}^2$ 以下であり、  
10 フィルム面に平行な任意の方向での破壊伸度は5%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の太陽電池。
3. 基板をなす可撓性フィルムは芳香族ポリアミドフィルムであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の太陽電池。
4. 芳香族ポリアミドフィルムはパラ配向型芳香族ポリアミドからなる  
15 ことを特徴とする請求の範囲第3項記載の太陽電池。
5. 芳香族ポリアミドフィルムは、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、クロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、クロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）を70モル%以上含有する共重合体、またはクロロ置換ポリ（パラフェニレンテレフタル  
20 アミド）を70モル%以上含有するブレンドポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の太陽電池。
6. 可撓性フィルムからなる基板の表面側に、光吸収層としてカルコパイライト構造半導体層を有する太陽電池において、前記基板の裏面に、  
30℃から300℃までの線膨張係数の平均値が $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上  
25  $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である薄膜を補強層として有することを特徴とする太陽電池。

7. 基板をなす可撓性フィルムの裏面に、30℃から300℃までの線膨張係数の平均値が $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である薄膜を補強層として有することを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか一つに記載の太陽電池。
- 5 8. 前記補強層は、Ta、Ti、Mo、Ni、Co、またはこれらの元素の少なくともいずれかを含む混合組成の薄膜であることを特徴とする請求の範囲第6項または第7項記載の太陽電池。
9. 基板の表面に形成された電極層とカルコパイライト構造半導体層との間に、Te、Sn、Ti、Ta、Cr、またはこれらの元素の少なくともいずれかを含む混合組成の薄膜を結合層として有することを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれか一つに記載の太陽電池。
- 10 10. カルコパイライト構造半導体層はp型不純物とn型不純物とを含有しているp型半導体層であることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のいずれか一つに記載の太陽電池。
- 15 11. p型不純物はIIa族元素および／またはVb族元素であり、n型不純物はIVb族元素および／またはVIIb族元素であることを特徴とする請求の範囲第10項記載の太陽電池。
12. 請求の範囲第6項～第11項のいずれか一つに記載の太陽電池を製造する方法であって、可撓性フィルムからなる基板の表面側にカルコパイライト構造半導体層を形成する工程を、当該基板の裏面に補強層を形成する工程より後に行うことを特徴とする太陽電池の製造方法。
- 20

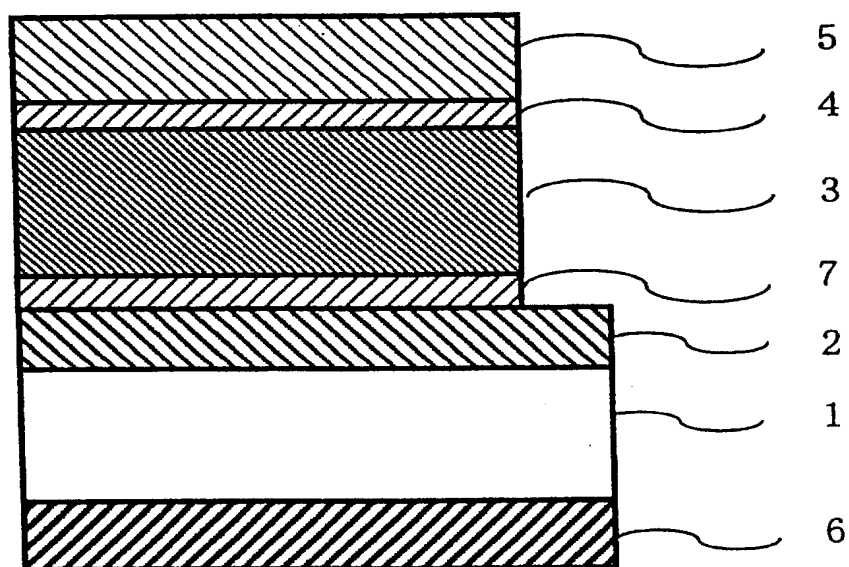
第 1 図



第 2 図



第 3 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01994

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 06-021493, A (Canon Inc.), January 28, 1994 (28. 01. 94), Par. Nos. [0030], [0032] (Family: none)	1-12
Y	WO, 96/06128, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 29, 1996 (29. 02. 96), Claims 14 to 18 ; Examples 4 to 6 (Family: none)	1-12
Y	JP, 07-122770, A (Canon Inc.), May 12, 1995 (12. 05. 95), Fig. 1 ; Par. No. [0087]	6-12
Y	Fig. 2 ; Par. No. [0069] & EP, 641030, A2	9-12
A	JP, 07-302926, A (Canon Inc.), November 14, 1995 (14. 11. 95), Figs. 1, 2 ; Par. Nos. [0019] to [0022], [0030] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
July 23, 1998 (23. 07. 98)Date of mailing of the international search report  
August 4, 1998 (04. 08. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01994

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 06-204541, A (Canon Inc.), July 22, 1994 (22. 07. 94), Fig. 1 ; Par. Nos. [0047], [0085], [0089], [0091] (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01L31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1996

日本国登録実用新案公報 1994-1998

日本国実用新案登録公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 06-021493, A (キャノン株式会社) 28. 1月. 1994 (28. 01. 94) 段落30、32 (ファミリーなし)	1-12
Y	WO, 96/06128, A (旭化成工業株式会社) 29. 2月. 1996 (29. 02. 96) 請求項14~18、実施例4~6 (ファミリーなし)	1-12
Y	J P, 07-122770, A (キャノン株式会社) 12. 5月. 1995 (12. 05. 95) 図1、段落87	6-12
Y	図2、段落69 & E P, 641030, A2	9-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 98

国際調査報告の発送日

04.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小原 博生



2 K

8102

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 07-302926, A (キャノン株式会社) 14. 11月. 1995 (14. 11. 95) 図1、2、段落19～22、段落30 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 06-204541, A (キャノン株式会社) 22. 7月. 1994 (22. 07. 94) 図1、段落47、85、89、91 (ファミリーなし)	1-12